

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Publication number: JP10270172 (A)

Publication date: 1998-10-09

Inventor(s): KIDO JUNJI; MIZUKAMI TOKIO

Applicant(s): KIDO JUNJI; AIMESU KK

Classification:

- international: H01L51/50; C09K11/06; H05B33/22; H01L51/50; C09K11/06; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/22; C09K11/06

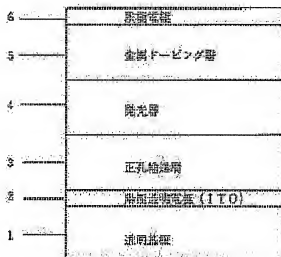
- European: H01L51/00A6; H01L51/52B4

Application number: JP19970075834 19970327

Priority number(s): JP19970075834 19970327; JP19970012815 19970127

Abstract of JP 10270172 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low driving voltage and highly efficient organic EL element at low costs by providing a light emission layer made of an organic compound between opposing positive and negative electrodes and an organic compound layer doped with metal oxide or metallic salt in a boundary with the negative electrode. **SOLUTION:** An organic EL element is provided by sequentially stacking a transparent substrate 1 made of glass or the like, a positive transparent electrode 2, a hole transport layer 3, a light emission layer 4 made of an organic compound, a metal doping layer 5 and a negative backside electrode 6. The metal doping layer 5 is obtained by doping an organic compound with metal oxide or metallic salt in a boundary with the negative electrode 6. For this oxide or salt metal, alkaline metal such as Li, alkaline earth metal such as Mg or transition metal containing rare earth metal is preferred. Also, for the doping layer 5 doped with this metal, preferably, dopant concentration is set to 0.1 to 99 wt.% and a thickness is set to 10 to 2000 Å. Thus, the energy barrier of electron injection from the negative electrode to the organic compound layer is reduced and thereby a low driving voltage is realized.



Family list

5 application(s) for: **JP10270172 (A)**

1 Organic Electroluminescent devices

Inventor: KIDO JUNJI [JP]; MIZUKAMI TOKIO **Applicant:** JUNJI KIDO [JP]

[JP]

EC: H01L51/50G2; H05B33/14

IPC: H01L51/50; H01L51/52; H05B33/14; (+4)

Publication info: CN1190322 (A) — 1998-08-12

2 Organic electroluminescent devices

Inventor: KIDO JUNJI [JP]; MIZUKAMI TOKIO [JP]

Applicant: KIDO JUNJI [JP]; INT
MANUFACTURING AND ENGINEER [JP]

EC: H01L51/50G2; H05B33/14

IPC: H01L51/50; H01L51/52; H05B33/14; (+3)

Publication info: EP0855848 (A2) — 1998-07-29

EP0855848 (A3) — 1999-02-03

3 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Inventor: KIDO JUNJI; MIZUKAMI TOKIO

Applicant: KIDO JUNJI; AIMESU KK

EC: H01L51/50G2; H05B33/14

IPC: H01L51/50; H01L51/52; H05B33/14; (+3)

Publication info: JP10270171 (A) — 1998-10-09

4 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Inventor: KIDO JUNJI; MIZUKAMI TOKIO

Applicant: KIDO JUNJI; AIMESU KK

EC: H01L51/00A6; H01L51/52B4

IPC: H01L51/50; C09K11/06; H05B33/22; (+5)

Publication info: JP10270172 (A) — 1998-10-09

5 Organic electroluminescent devices

Inventor: KIDO JUNJI [JP]; MIZUKAMI TOKIO [JP]

Applicant: KIDO JUNJI [JP]; INT
MANUFACTURING AND ENGINEER [JP]

EC: H01L51/50G2; H05B33/14

IPC: H01L51/50; H01L51/52; H05B33/14; (+3)

Publication info: US6013384 (A) — 2000-01-11

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

特開平10-270172

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int. Cl.⁵ 識別記号
H 0 5 B 33/22
C 0 9 K 11/06

F I
H 0 5 B 33/22
C 0 9 K 11/06 Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-75834

(22) 出願日 平成9年(1997)3月27日

(31) 優先権主張番号 特願平9-12815

(32) 優先日 平9(1997)1月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 597011728

城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(71) 出願人 593191350

株式会社アイメス

神奈川県藤沢市桐原町3番地

(72) 発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72) 発明者 水上 時雄

神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社ア

イメス内

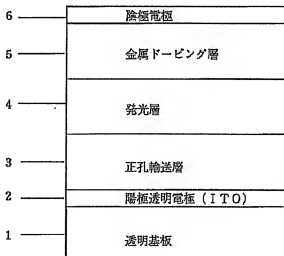
(74) 代理人 弁理士 三浦 邦夫

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

(57) 【要約】

【目的】 有機EL素子において、陰極から有機化合物層への電子注入におけるエネルギー障壁を低下させ、陰極材料の仕事関数に関わらず低駆動電圧を実現する。

【構成】 陰極電極6に接する有機化合物層を金属酸化物あるいは金属塩でドーピングした金属ドーピング層5とし、陰極から有機化合物層への電子注入障壁を小さくし、駆動電圧を低下させた有機EL素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する陽極電極と陰極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有する有機エレクトロルミネッセント素子において、上記陰極電極との界面に、金属酸化物または金属塩でドーピングした有機化合物層を金属ドーピング層として有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項2】 請求項1記載の素子において、上記金属酸化物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または稀土類金属を含む遷移金属の金属酸化物からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】 請求項1記載の素子において、上記金属塩が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、稀土類金属を含む遷移金属の金属塩からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項記載の素子において、金属ドーピング層の金属酸化物または金属塩の濃度が、0.1～99重量%である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項記載の素子において、金属ドーピング層の厚さが、10Å～2000Åである有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項記載の素子において、陰極構成材料の少なくとも一つがアルミニウムである有機エレクトロルミネッセント素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセント素子（以下、有機EL素子）に関するものである。

【0002】

【従来の技術およびその問題点】 発光層が有機化合物から構成される有機エレクトロルミネッセント素子（以下、有機EL素子）は、低電圧駆動の面積表示素子を実現するものとして注目されている。Tangらは素子の高効率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層し、正孔と電子がそれぞれ陽極、陰極よりバランスよく注入される構造とし、しかも有機層の膜厚が2000Å以下とすることで、10V以下の印加電圧で1000cd/m²と外部量子効率1%の実用化に十分な高輝度、高効率を得ることに成功した（Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)）。この高効率素子において、Tangらは基本的に絶縁物とみなされる有機化合物に対して、金属電極から電子を注入する際に問題となるエネルギー障壁を低下させるため、仕事関数の小さいMg（マグネシウム）を使用した。この際、Mgは酸化しやすく、不安定であるのと、有機表面への接着性に乏しいのと比較的に安定で、しかも有機表面に密着性の良いAg（銀）と共蒸着により合金化して用いた。

【0003】 凸版印刷株式会社のグループ（第51回応

用物理学会学術講演会、講演予稿集28a-PB-4, p. 1040）

およびパイオニア株式会社のグループ（第54回応用物理学会学術講演会、講演予稿集29p-7C-15, p. 1127）

は、Mgより更に仕事関数の小さいLi（リチウム）を用いた（アルミニウム）と合金化する事により安定化させた陰極として用いることにより、Mg合金を用いた素子より低い駆動電圧と高い発光輝度を達成している。また、本発明者らは有機化合物層上にLiを単独で10Å程度に極めて薄く蒸着し、その上から銀を積層した二層型陰極が低駆動電圧の実現に有効であることを報告している（IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)）。

【0004】 最近ではUNIAx社のPeiらが、ポリマー発光層全体にLi塩を均一にドーピングし、駆動電圧を低下する事に成功している（Science, 269, 1085 (1995)）。

これは電圧印加によってポリマー発光層中に均一分散したLi塩を解離させ、陰極と陽極近傍にそれぞれLiイオンと対イオンを分布させることにより電極近傍のポリマー分子をin situでドーピングするものである。この場合、陰極近傍のポリマーは電子供与性（ドナー）ドープメントであるLiによって還元されたジカルアニオン状態で存在するため、陰極からの電子注入障壁はLiドーピングしない場合より極めて低くなる（Science, 269, 1086 (1995)）。

【0005】 さらに最近になって、イーストマン・コダック社のHungらはフッ化リチウム（LiF）や酸化マグネシウム（MgO）などの誘電体を極めて薄く（5～10Å）電子輸送性有機化合物層と陰極との間に挿入することにより、陰極からの電子注入障壁を低下させ低電圧駆動を実現している。この二層型陰極を有する素子では、誘電体が陰極と有機化合物層の間に存在することにより、誘電体に接する有機化合物のエネルギー準位（バンド構造）が変化し、陰極からの電子注入が容易になると解釈されている（Appl. Phys. Lett., 70, 152 (1997)）。

【0006】 しかしながら、MgやLiの合金電極においても電極の酸化等による素子劣化が起こる上、配線材料としての機能を考慮しなければならないので、合金電極では電極材料選択において制限を受ける。本発明者らの二層型陰極では、Li層の厚みが20Å以上では陰極機能しない（IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)）、極めて薄い10Å程度のLiの蒸着は膜厚制御が困難であり素子作製の再現性に問題がある。また、Peiらの発光層中に塩を添加して電界にて解離させるin situドーピング法では、解離したイオンの電極近傍までの移動時間が律速となり、素子応答速度が著しく遅くなる欠点がある。Hungらの二層型陰極においても最適な誘電体膜厚が5Åと極めて薄いため、有機化合物上へ均一な膜厚を有する誘電体超薄膜層を作製しにくい欠点がある。

【0007】

【発明の目的】 本発明は、以上の事情に鑑みてなされた

【0015】上記金属ドーピング層5の成膜法は、いか

なる薄膜形成法であってもよく、たとえば蒸着法やスパッタ法が使用できる。また、溶液からの塗布で薄膜形成が可能な場合には、スピンコーティング法やディップコーティング法などの溶液からの塗布法が使用できる。この場合、ドーピングされる有機化合物とドーパントを不活性なポリマー中に分散して用いても良い。

【0016】発光層、電子輸送層、金属ドーピング層として使用できる有機化合物としては、特に限定はないが、*p*-テルフェニルやクアテルフェニルなどの多環化合物およびそれらの誘導体、ナフタレン、テトラセレン、ピレン、コロン、クリセ、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ナフタセン、フェナントレンなどの縮合多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、フェナントロリン、バソフェナントロリン、フェナントリジン、アクリジン、キノリン、キノキサリン、フェナジンなどの縮合複素環化合物およびそれらの誘導体や、フルオロセレン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ベリリン、フタロベリリン、ナフタロベリリン、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスペンゾキサゾリン、ビスチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシ、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、モシアン、キナクリドン、ルブレ等およびそれらの誘導体などを挙げるができる。

【0017】また、特開昭63-256995号公報、特開平8-22557号公報、特開平8-81472号公報、特開平5-9470号公報、特開平5-17764号公報に開示されている金属キレート錯体化合物、特に金属キレート化オキサノイド化合物では、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス[ペンゾ(8)-8-キノリノラト]亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウムなどの8-キノリノラトあるいはその誘導体を配位子として少なくとも一つ有する金属錯体が好適に使用される。

【0018】特開平5-202011号公報、特開平7-179394号公報、特開平7-278124号公報、特開平7-228579号公報に開示されているオキサジアゾール類、特開平7-157473号公報に開示されているトリアジン類、特開平6-203963号公報に開示されているスチルベン誘導体およびジスチルアルアリーレン誘導体、特開平6-132080号公報や特開平6-88072号公報に開示されているスチルル誘導体、特開平6-100857号公報や特開平6-207170号公報に開示されているジオレフィン誘導体も発光層、電子輸送層、金属ドーピング層として好ましい。

【0019】さらに、ペンゾオキサゾール系、ペンゾチ

アゾール系、ペンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤も使用でき、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2,5-ビス(5,7-ジメチルベンチル)-2-ペンゾオキサゾリル-1,3,4-チアゾール、4,4'-ビス(5,7-ベンチル)-2-ペンゾオキサゾリル)スチルベン、4,4'-ビス[5,7-ジ(2-メチル-2-ブチル)-2-ペンゾオキサゾリル)スチルベン、2,5-ビス(5,7-ジメチルベンチル)-2-ペンゾオキサゾリル)チオフェン、2,5-ビス[5-(α , α' -ジメチルベンジル)-2-ペンゾオキサゾリル)チオフェン、2,5-ビス[5,7-ジ(2-メチル-2-ブチル)-2-ペンゾオキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン、2,5-ビス(5-メチル-2-ペンゾオキサゾリル)チオフェン、4,4'-ビス(2-ペンゾオキサゾリル)フェニル、5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ペンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル]ペンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト(1,2-d)オキサゾールなどのペンゾオキサゾール系、2,2'-(*p*-フェニレンジビレン)-ビスペンゾチアゾールなどのペンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ペンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ペンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ペンゾイミダゾールなどのペンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

【0020】ジスチルベン系化合物としては、例えば欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチルベンゼン、1,4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなどが挙げられる。

【0021】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチルベン誘導体も発光層、電子輸送層、金属ドーピング層として用いることができる。その代表例としては、2,5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(4-ピフェニル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ピフェニル)ビニル]ピラジンなどが挙げられる。

【0022】その他、欧州特許第388768号明細書や特開3-231970号公報に開示されているジメチリデン誘導体を発光層、電子輸送層、金属ドーピング層の材料として用いることもできる。その代表例としては、1,4-フェニレンジメチリデン、4,4'-フェニレンジメチリデン、2,5-キシリレンジメチリデン、2,6-ナフチレンジメチリデン、1,4-ビフェニレンジメチリデン、1,4-*p*-テレフェニレンジメチリデン、9,10-アントラセン

ジイルジメチリデン、4,4'-(2,2-ジテ-ブチルフェニルビニル)ビフェニル、4,4'-(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル、など、及びこれらの誘導体や、特開平6-49079号公報、特開平6-293778号公報に開示されているシナミン誘導体、特開平6-279322号公報、特開平6-279323号公報に開示されている多官能スチリル化合物、特開平6-107648号公報や特開平6-92947号公報に開示されているオキサジアゾール誘導体、特開平6-206865号公報に開示されているアントラセン化合物、特開平6-145146号公報に開示されているオキシネイト誘導体、特開平4-96990号公報に開示されているテトラフェニルブタジエン化合物、特開平3-296696号公報に開示されている有機三官能化合物、さらには、特開平2-191694号公報に開示されているクマリン誘導体、特開平2-196885号公報に開示されているベリレン誘導体、特開平2-255789号に開示されているナフタレン誘導体、特開平2-289676号及び特開平2-88689号公報に開示されているフタロペリノン誘導体、特開平2-250292号公報に開示されているスチルアミン誘導体などが挙げられる。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0023】正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として使用されるアリールアミン化合物類としては、特に限定はないが、特開平6-25659号公報、特開平6-203963号公報、特開平6-215874号公報、特開平7-145116号公報、特開平7-224012号公報、特開平7-157473号公報、特開平6-48656号公報、特開平7-126226号公報、特開平7-188130号公報、特開平8-40995号公報、特開平8-40996号公報、特開平8-40997号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-101911号公報、特開平7-97355号公報に開示されているアリールアミン化合物類が好ましく、例えば、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(4-ジプロトリルアミノフェニル)プロパン、N,N,N',N'-テトラプロトリル-4,4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-ジプロトリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、4-N,N'-ジフェニルアミノ(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N,N'-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、1,1-ビス(4-ジプロトリルアミノフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ジプロトリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン、N,N,N-トリ(プロトリル)アミン、4-(ジプロトリルアミノ)-4'-[4-(ジプロトリルアミノ)スチリル]スチルベン、N,N,N',N'-テトラプロトリル-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テト

ラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル-N-フェニルカルバゾール、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]p-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(3-アセナフチニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン、4,4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニルアミノ]p-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ベリリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-コロネリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、2,6-ビス(ジプロトリルアミノ)ナフタレン、2,6-ビス[ジ(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン、2,6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン、4,4'-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]ターフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)フェニル]アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(2-ピレニル)-アミノ]ビフェニル、2,6-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオレン、4,4'-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]ターフェニル、ビス(N-1-ナフチル)(N-2-ナフチル)アミンなどがある。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0024】さらに、正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として、上述の有機化合物をポリマー中に分散したものや、ポリマー化したものも使用できる。ポリバラフェニルピレンやその誘導体などのいわゆるπ共役ポリマー、ポリ(N-ビニルカルバゾール)に代表されるホール輸送性非共役ポリマー、ポリシラン類のシグマ共役ポリマーも用いることができる。

【0025】ITO電極上に形成する正孔注入層としては、特に限定はないが、銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類および無金属フタロシアニン類、カーボン膜、ポリアニンなどの導電性ポリマーが好適に使用できる。さらに、前述のアリールアミン類に酸化剤としてルイス酸を作用させ、ラジカルカチオンを形成させて正孔注入層として用いることもできる。

【0026】陰極電極には、空气中で安定に使用できる金属であれば限定はないが、特に配線電極として一般に広く使用されているアルミニウムが好ましい。

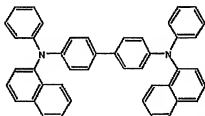
【0027】【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、有機化合物および金属の蒸着には、真空機工社製VPC-400真空蒸着機を使用した。膜厚の測定はスロ

ーン社製DekTak3ST 触針式段差計を用いた。素子の特性評価には、菊水PBX 40-2.5直流電源、岩通VOC-7510 マルチメーター、トプコンBM-8輝度計を使用した。素子のITOを陽極、Alを陰極として直流電圧を0.5 V/2秒あるいは1 V/2秒の割合でステップ状に印加し、電圧上昇1秒後の輝度および電流値を測定した。また、ELスペクトルは浜松ホトニクスPMA-10オプティカルマルチチャンネルアナライザーを使用して定電流駆動し測定した。

【0028】実施例1

図1の積層構成の有機EL素子に本発明を適用したものである。ガラス基板1上に、陽極透明電極2として、シート抵抗15Ω/□のITO（インジウムスズ酸化物、旭硝子社製電子ビーム蒸着品）がコートされている。その上に正孔輸送性を有する下記式1：

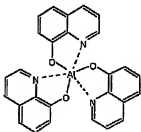
【化1】



で表される α NPDを 10^{-4} torrで、3 Å/秒の蒸着速度で400 Åの厚さに成膜し、正孔輸送層3を形成した。

【0029】次に、前記正孔輸送層3の上に、発光層4として緑色発光を有する下記式2：

【化2】



で表されるトリス（8-キノリノル）アルミニウム錯体層（以下「Alq」という）4を3と同じ条件で600 Åの厚さに真空蒸着して形成した。次に、前記発光層4の上に金属ドーピング層5として、AlqとLiFをLiFが2重量%となるように各々の蒸着速度を調整して100 Å成膜した。最後に、前記金属ドーピング層5の上に陰極となる背面電極6としてAlを蒸着速度15 Å/秒で1000 Å蒸着した。発光領域は縦0.5cm、横0.5cmの正方形とした。前記の有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるAl6との間に、直流電圧を印加し、発光層Alq4からの緑色発光の輝度を測定した。この素子からは15000cd/m²の高輝度を13Vにおいて示した。このときの電流密度は440mA/cm²であった。

【0030】比較例1

実施例1と同じく、ITO上にまず正孔輸送層として α NPD

Dを400 Åの厚さに成膜し、その上に、発光層としてAlqを3と同じ条件で600 Åの厚さに真空蒸着して形成した。そして、Alqの上から陰極としてAlを2000 Å蒸着した。この素子では15Vで最高6700cd/m²の輝度しか与えず、輝度の向上と駆動電圧を下げるのに金属ドーピング層5が有効であることがわかる。

【0031】比較例2

実施例1と同条件で、ITO上にまず正孔輸送層として α NPDを400 Åの厚さに成膜し、その上に、Alqを500 Å蒸着した後に、LiFのみを100 Åの厚さに真空蒸着して形成し、その上から陰極としてAlを2000 Å蒸着した。この素子では電流が全く注入されず、素子からの発光が観測されなかった。これはLiFのみ100 Å挿入したのではLiF層が完全な絶縁体層であるため、陰極からの電子注入が行われなかったと思われる。したがって、LiFが100 Åの場合には陰極に接する部分には電子注入のために有機分子が必要であることを示している。

【0032】実施例2

厚さ1mmの石英ガラス上に、AlqとLiFをLiFが2重量%となるように各々の蒸着速度を調整して1000 Å成膜した。また、Alqのみを蒸着して1000 Å成膜した試料も作製した。これらの可視紫外吸収スペクトルにおいて、Alqのみを蒸着した膜ではキノリン環による吸収が400nm付近に見られたが、LiFをドーピングしたAlq膜ではこのようなキノリン環による強い吸収が375nmに見られた。これはLiFがAlq分子の近傍に存在することでAlq分子のエネルギー準位が変化していることを表している。

【0033】実施例3

ITO上に、正孔輸送層3として α NPDを400 Å、発光層4としてAlqを600 Å真空蒸着した後、Alqと酸化リチウム（Li₂O）を金属ドーピング層5としてLi₂O濃度が3重量%となるよう100 Åの厚みに共蒸着した。その上から、陰極電極6として、Alを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧13Vで最高輝度16000cd/m²と電流密度480mA/cm²を与え、実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

【0034】比較例3

実施例1と同条件で、ITO上にまず正孔輸送層として α NPDを400 Åの厚さに成膜し、その上に、Alqを600 Å蒸着した後に、Li₂Oのみを100 Åの厚さに真空蒸着して形成し、その上から陰極としてAlを2000 Å蒸着した。この素子では電流が全く注入されず、発光は観測されなかった。これはLi₂Oのみ100 Å挿入したのではLi₂O層が完全な絶縁体層であるため、陰極からの電子注入が行われなかったと思われる。したがって、金属ドーピング層には電子注入のために有機化合物との共蒸着が必要不可欠であることを示している。

【0035】実施例4

ITO上に、正孔輸送層3として α NPDを400 Å、発光層

4としてAlqを500 Å真空蒸着した後、バソフェナントロリンとLi₂Oを金属ドーピング層5としてLi₂Oが3重量%となるように100 Åの厚みに共蒸着した。その上から、陰極電極6としてAlを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧13Vで最高輝度21000cd/m²、電流密度630mA/cm²を与え、実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

【0036】

【発明の効果】以上の如く、本発明の有機EL素子は、金属酸化物と金属塩の少なくとも一方によってドーピングした有機化合物層（金属ドーピング層）を陰極電極との界面に設けることによって、駆動電圧が低く、高効率、高輝度発光素子の作製を可能にした。したがって、本発明の有機EL素子は、実用性が高く、表示素子や光源とし

ての有効利用を期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の積層構造例を示す模式断面図である。

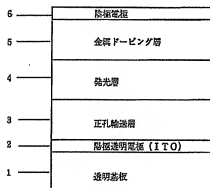
【図2】本発明の有機EL素子の陰極部分を示す説明図である。

【図3】従来の有機EL素子の陰極部分を示す説明図である。

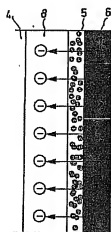
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 陽極透明電極
- 4 発光層
- 5 金属ドーピング層
- 6 陰極電極

【図1】



【図2】



【図3】

